Ueber einige Bernstein- und Glutarsäuren mit cyclischem, quartärem Kohlenstoffatom.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der hohen

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Friedrich Wiebke

aus Bielefeld.

Göttingen 1925.

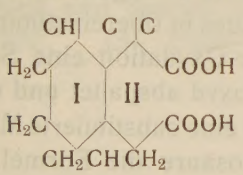
Druck der Göttinger Handelsdruckerei.

Referent: Herr Prof. Windaus.
Tag der mündl. Prüfung: 29. April 1925.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

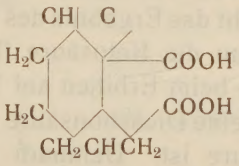
Theoretischer Teil.

Das Verhalten der Dicarbonsäuren bei der Destillation mit Essigsäureanhydrid wird in der Blancschen Regel [1]) zusammengefaßt. Sie sagt aus, daß Dicarbonsäuren mit 1,4- und 1,5-Stellung der Carboxylgruppen unter diesen Umständen ein Anhydrid liefern, während, wenn die Carboxylgruppen in 1,6- oder 1,7-Stellung stehen, Ketone entstehen. Dieses Verhalten wird durch die Baeyersche Spannungstheorie erklärt, nach der 3- und 4-Ringe, wie sie bei der Bildung eines Ketons aus einer 1,4- oder 1,5-Dicarbonsäure entstehen müssen, Moleküle mit starker Spannung darstellen. Nun wurde aber in einer vor kurzem von Windaus und seinen Schülern ausgeführten Arbeit [2]) auf gewisse Widersprüche mit der Blancschen Regel aufmerksam gemacht. Beim Abbau des Cholesterins gelangten sie durch Aufspaltung von Ring II im Cholestan-7-on zu einer Säure $C_{27}H_{46}O_4$, der man eine der beiden folgenden Konstitutionen zuschreiben muß:



Ia

oder

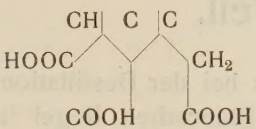


Ib

Diese Säure gibt bei der Destillation ein Anhydrid und verhält sich demnach wie eine Glutarsäure; man müßte also daraus schließen, daß der Ring II ein Fünfring ist. Auf einem anderen Wege dagegen kamen sie zu dem Resultat, das Ring II kein Fünfring sein kann, wenn man nur die

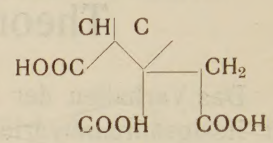
[1]) C. r. 144 S. 1356 (1907)
[2]) Hoppe-Seyler, Zeitschrift f. physiol. Chemie 130 S. 113 (1923).

Blancsche Regel gelten lassen will. Durch eine Reihe verschiedener Operationen gelangten Windaus und seine Schüler zu einer Säure $C_{24}H_{40}O_6$ von folgender Konstitution:



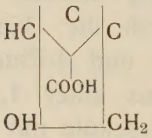
IIa

oder



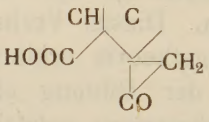
IIb

die bei der Destillation eine Ketomonocarbonsäure $C_{23}H_{38}O_3$ liefert:



IIIa

oder



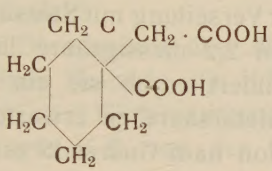
IIIb

Nach der Blancschen Regel müßten also in der Säure II noch zwei Carboxylgruppen in 1,6-Stellung zu einander stehen, wie in der Formelreihe a angenommen ist, d. h. auch Ring II müßte ein Sechsring sein. Die Regel versagt also mindestens in einem der beiden angegebenen Fälle. Mit der Bildung eines Dreiringes, wie sie in der Reihe b angenommen ist, steht das Ergebnis des weiteren Abbaues in Übereinstimmung, denn die Ketosäure III gibt bei der Oxydation eine Säure, die beim Erhitzen auf 170° Kohlendioxyd abspaltet und dabei in eine Dicarbonsäure übergeht, also eine substituierte Malonsäure ist. Demnach wäre der Ketosäure die Formel III b zuzuschreiben.

Nun ist aber sonst noch nie die Bildung eines Dreiringes beobachtet worden, wie denn überhaupt bei einfacheren Verbindungen die Blancsche Regel bisher immer Gültigkeit gehabt hat.

Zweck der vorliegenden Arbeit war es nun, festzustellen, ob auch bei ähnlichen Ringsystemen, wie den im Cholesterin vorliegenden, Abweichungen von der Blancschen Regel sich

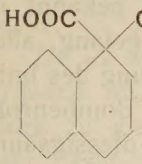
ergeben. Man kann die Ausnahmen auf drei Umstände zurückführen, die für die Begünstigung der Bildung eines Dreiringes bei den Abbauprodukten des Cholesterins in Frage kommen können, nämlich erstens die Tatsache, daß das Ringsystem bi- bzw. polycyclisch ist, zweitens, daß in o-Stellung ein Substituent vorhanden ist und schließlich drittens, daß drei Carboxylgruppen vorliegen. Die Annahme, daß cyclische Struktur allein ausschlaggebend sein könnte, wird durch das Verhalten der Cyclohexan-1-essig-1-carbonsäure [1])



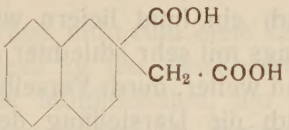
widerlegt, da diese ein Anhydrid liefert.

Deshalb war das zunächst liegende Ziel, Verbindungen zu synthetisieren, die ihrer Konstitution nach immer wenigstens eine der drei vorgenannten Bedingungen erfüllten.

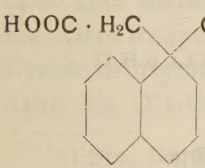
Als Ausgangsmaterial diente mir trans-α, cis-β-Dekalon, α-Tetralon und o-Methylcyclohexanon. Zunächst war in Aussicht genommen, nur die bicyclische Struktur zu berücksichtigen und deshalb sollte ein Säure



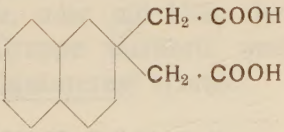
oder



dargestellt werden; diese hoffte ich durch Umsetzung des Silbersalzes des nächst höheren Homologen,



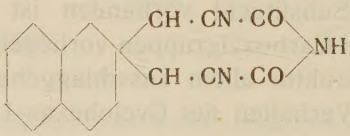
oder



der Diessigsäure, mit Jod zu erhalten.

[1]) Ber. 55 S. 3985 (1922) Soc. 119 S. 1206 (1921).

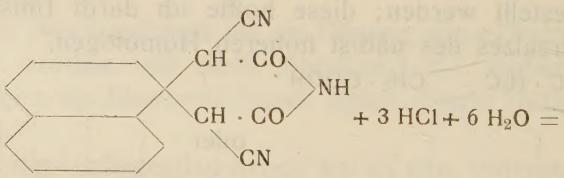
Die Diessigsäuren entstehen nach einer von Guareschi[1]) ausgearbeiteten Methode durch Kondensation von Ketonen mit Cyanessigester zu cyclischen Imiden und nachfolgender Verseifung. Ich habe diese Methode zunächst auf das cis-β-Dekalon angewandt und in ziemlich guter Ausbeute ein Imid



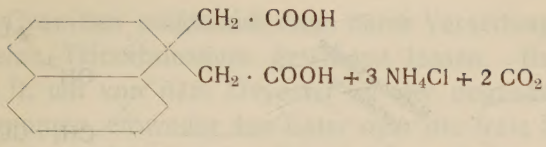
erhalten, das bei der Verseifung mit Salzsäure im Bombenrohr mir die cis-Dekalin-2,2-diessigsäure lieferte. Mit Essigsäureanhydrid destilliert ergab sie ein Anhydrid, wie für eine substituierte Glutarsäure zu erwarten ist.

Die Kondensation nach Guareschi versuchte ich auch auf das α-Tetralon auszudehnen, mußte aber feststellen, daß gar keine Reaktion eintrat. Da das α-Tetralon keine Bisulfitverbindung zu bilden vermag, steht das Versagen der Reaktion durchaus im Einklang mit den Erfahrungen Guareschis[2]), welcher gefunden hat, daß im allgemeinen nur solche Ketone mit Cyanessigester zu reagieren pflegen, welche auch Bisulfitverbindungen bilden.

Demnach war also Aussicht vorhanden, daß das trans-α-Dekalon, von dem eine Bisulfitverbindung bekannt ist, auch ein Imid liefern würde. Und wirklich gelang, allerdings mit sehr schlechter Ausbeute, die Darstellung des Imids und weiter, durch Verseifung mit Salzsäure im Bombenrohr, auch die Darstellung der trans-Dekalin-1,1-diessigsäure:



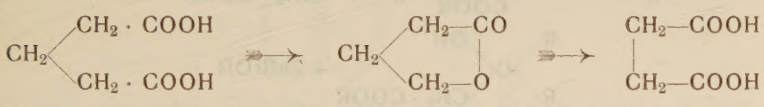
[1]) G. 48 II S. 83 (1918) Soc. 115 S. 693 (1919).
[2]) G. 48 II S. 83 ff. C. 1919 S. 724.



Die schlechte Ausbeute dürfte auf den in o-Stellung ansetzenden Ring zurückzuführen sein, da die Kondensation beim o-Methylcyclohexanon[1]) ebenfalls nur in sehr schlechter Ausbeute gelungen ist.

Auch die trans-Dekalin-1,1-diessigsäure gab bei der Destillation ein Anhydrid.

Der Abbau der Diessigsäure über die Silbersalze mittels Jod wurde nach einer Methode, die K l ä n h a r d t [2]) 1920 bei einigen Säuren der Glutarsäurereihe angewandt hat, versucht. Er gelangte z. B. von der Glutarsäure zum γ-Butyro-Lakton und gewann daraus durch Oxydation Bernsteinsäure:

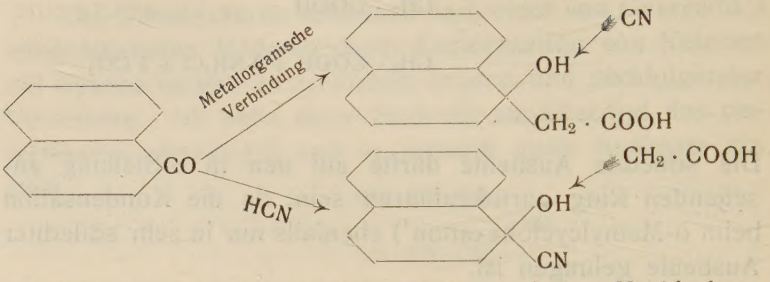


In meinem Falle aber war der Abbau nicht durchführbar, da fast nur unverändert gebliebene Säure zurückgewonnen wurde.

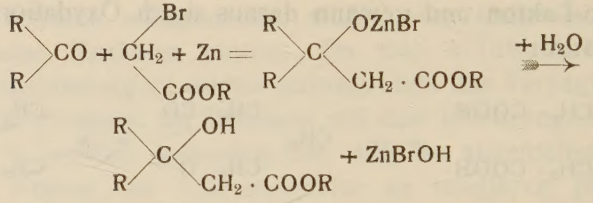
Da ich auf dem angeführten Wege nicht zum Ziele kam, versuchte ich, durch direkte Synthese zu der gewünschten Säure zu gelangen. Ich sah zwei Möglichkeiten, um zu einer Essig-carbonsäure zu kommen, indem ich entweder im Dekalon an der Ketogruppe zuerst den Essigsäurerest über eine metallorganische Verbindung einführte und dann die OH-Gruppe durch Cyan ersetzte, oder mit Hilfe der Cyanhydrinsynthese erst eine CN-Gruppe einführte und dann die OH-Gruppe durch den Essigsäurerest ersetzte:

[1]) Soc. 115 S. 694.

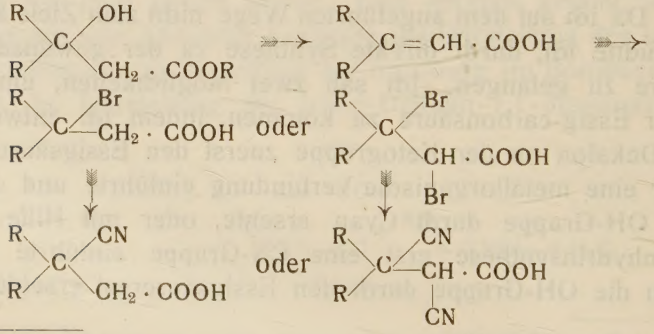
[2]) Dissertation 1921 (Göttingen) B. 54 S. 581 (1921).



Für die Darstellung der metallorganischen Verbindung kam ein von Reformatzky und Wallach [1]) ausgearbeitetes Verfahren zur Anwendung, nach dem Ketone mit Bromessigester unter der Einwirkung von Zink über die zinkorganische Verbindung nach folgendem Schema Oxyester zu bilden vermögen:



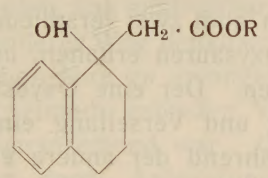
Die Oxygruppe kann man durch Cyan ersetzen, indem man die ungesättigte Säure darstellt, an diese Brom oder Bromwasserstoff anlagert und das Halogen gegen Cyan umtauscht:



[1]) Wallach, Terpene und Campher 2. Aufl. S. 157. A. 347 S. 325 (1906) A. 360 S. 30 (1908).

Aus diesen Cyaniden müßte sich dann durch Verseifung eine Di- bzw. eine Tricarbonsäure gewinnen lassen. Es gibt zwei Wege [1]), um von dem Oxyester zu der ungesättigten Säure zu kommen, entweder den Ester oder die freie Säure mit Essigsäureanhydrid zu behandeln oder aus dem Oxyester oder der Oxysäure mit Hilfe von Kaliumbisulfat Wasser abzuspalten. Durch solche Varitation der Versuchsbedingungen ist es möglich, die Doppelbindung entweder im Ring oder semicyclisch zu erhalten. Ich habe den ersten Weg gewählt, da Wallach [2]) beobachtet hat, daß das Kaliumbisulfat begünstigend auf die Verlegung der Doppelbindung in den Ring einwirkt, während mir daran lag, möglichst eine semicyclische Doppelbindung zu erhalten.

Ein Vorversuch wurde mit α-Tetralon gemacht. Der Oxyester



spaltet, wie schon von Braun [3]) gezeigt hat, bereits bei der Destillation Wasser ab und liefert beim Verseifen direkt eine ungesättigte Säure und zwar, wie von Braun auf Grund von Oxydationsversuchen annimmt, eine Säure, die die Doppelbindung im Ring trägt. Es ist mir nicht gelungen, aus dieser Säure durch Behandeln mit Brom eine wohldefinierte Dibromsäure zu erhalten, vielleicht, weil dabei, wenigstens zum Teil, Bromlakton entsteht. Auf eine nähere Untersuchung mußte ich verzichten, da mir nicht genügend α-Tetralon zur Verfügung stand.

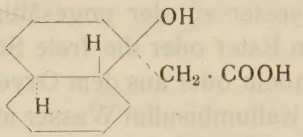
Beim trans-α-Dekalon waren von vornherein Komplikationen zu erwarten, da theoretisch bereits zwei Oxy-

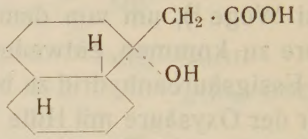
[1]) Wallach, Terpene und Campher 2. Aufl. S. 159. A. 365 (1909) S. 256 u. ff.

[2]) Wallach, Terpene und Campher 2. Aufl. S. 160.

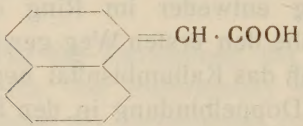
[3]) B. 55. S. 3672 (1922).

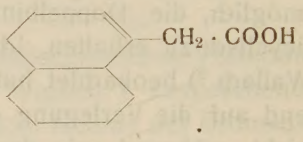
ester, zwei Oxysäuren, und drei ungesättigte Säuren möglich sind, wie folgendes Schema veranschaulicht:

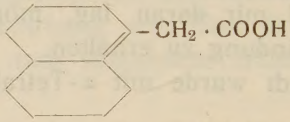




erner







Tatsächlich wurden auch zwei verschiedene Oxyester mit den dazu gehörigen Oxysäuren erhalten, und zwei verschiedene ungesättigte Säuren. Der eine Oxyester lieferte mir nach Wasserabspaltung und Verseifung eine einheitliche ungesättigte Säure, während der andere eine unscharf schmelzende, anscheinend aus einem Gemisch von ungesättigter und Oxysäure bestehende Säure ergab. Ich habe dieses Gemisch nicht scharf trennen können, da ich nur eine ganz geringe Menge davon besaß und aus folgendem Grunde nicht mehr herstellen konnte.

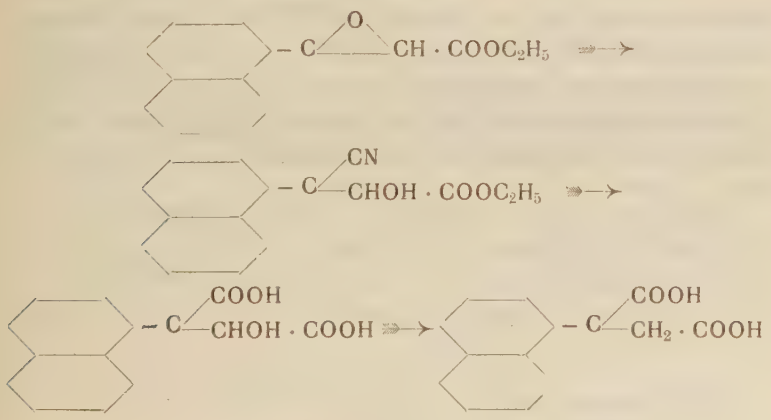
Bei einer zweiten Umsetzung von α-Dekalon mit bromessigsaurem Methyl und Zink wurde, ohne daß dieses Mal die Bedingungen bei der Umsetzung wesentlich anders gewählt waren, während der Destillation aus dem Oxyester wie beim α-Tetralon freiwillig Wasser abgespalten und ich erhielt bei der Verseifung neben etwas unveränderter Oxysäure eine ölige ungesättigte Säure, die auf keinerlei Art und Weise zur Kristallisation gebracht werden konnte. Auch die Destillation der Säure führte nicht zum Ziel. Die Säure gab aber, wenn auch in schlechter Ausbeute, sowohl eine wohldefinierte Dibromsäure als auch ein einheitliches Amid.

Die Bromierung der destillierten Säure führte zu derselben Dibromsäure wie die der nichtdestillierten.

Um die Lage der Doppelbindung festzustellen, wurden die optischen Konstanten des Methylesters der öligen Säure bestimmt. Eine Exaltation war nicht vorhanden, sodaß also angenommen werden muß, daß die Doppelbindung nicht konjugiert zur Carboxylgruppe, d. h. in α, β-Stellung liegt, sondern endocyclisch. Welches von den beiden möglichen Isomeren mit endocyclischer Doppelbindung vorliegt, lassen die optischen Konstanten nicht erkennen; ebensowenig lassen sie die Entscheidung zu, ob der Ester etwa ein Gemisch von beiden ist.

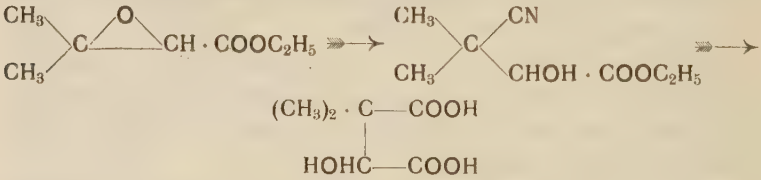
Bei der Umsetzung der Dibromsäure mit Kaliumcyanid in alkoholischer Lösung konnten nur geringe Mengen eines braunen Öles erhalten werden, das nicht weiter untersucht wurde.

Es ist noch ein anderer Weg denkbar, um zu der bereits erwähnten Essig-carbonsäure zu gelangen, aber schon ein Vorversuch an einer einfach gebauten Verbindung zeigte, das er wenig erfolgversprechend war. Geplant war, beim Dekalin-α-glycidester durch Anlagerung von Blausäure die Sauerstoffbrücke aufzusprengen, den gebildeten Oxyester zur Dicarbonsäure zu verseifen und die α-Oxygruppe durch Wasserstoff zu ersetzen:

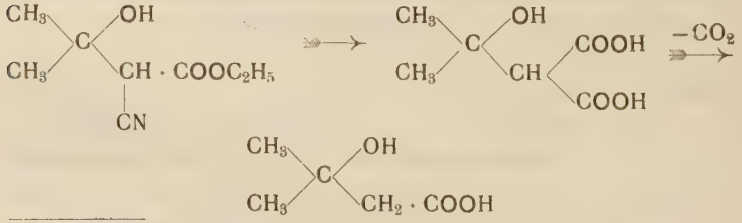


Der Vorversuch wurde mit Dimethylglycidester[1]) gemacht, der leicht aus Aceton, Chloressigester und Natriumäthylat gewonnen werden kann. Die Halogenwasserstoffanlagerung an diesen Ester[2]) verläuft so, daß das Halogen in die β-Stellung dirigiert wird:

Der Ersatz von Brom durch Cyan ließ sich nur mit ganz unbefriedigenden Ausbeuten durchführen. Ich habe dann versucht statt Halogenwasserstoff direkt Blausäure anzulagern. Diese Anlagerung ist auch zum geringen Teil gelungen, wie ich an dem Auftreten von Ammoniak bei der Verseifung feststellen konnte, scheint aber anders verlaufen zu sein als die des Halogenwasserstoffes. Wäre nämlich die Cyangruppe ebenfalls in die β-Stellung dirigiert, so hätte, wie das folgende Reaktionsschema zeigt, bei der Verseifung die bei 129-131° schmelzende Dimethyläpfelsäure entstehen müssen:



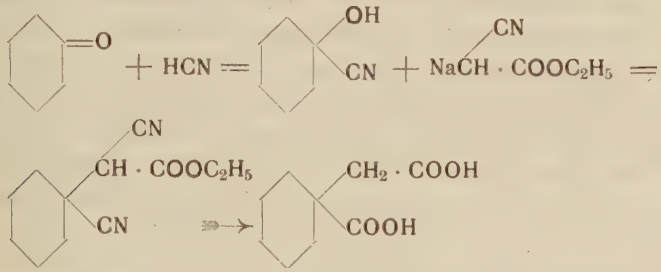
Es konnte aber nur ein syrupartiges Produkt isoliert werden. Da die Ausbeute sehr gering war, konnte nicht festgestellt werden, ob die erhaltene Substanz identisch ist mit der β-Oxy-isovaleriansäure, die sich wahrscheinlich bilden würde, wenn die Cyangruppe in die α-Stellung wandern sollte:



[1]) C. 1905 I S. 347.

[2]) C. r. 139 S. 1214 C. 1910 II S. 146.

Der letzte von mir eingeschlagene Weg führte über die Cyanhydrine. Dickens, Horton und Thorpe[1]) haben durch Kondensation des Cyklohexanon-cyanhydrins mit Natriumcyanessigester einen Dicyanester bekommen, aus dem sie durch Verseifen mit Salzsäure die Cyclohexan-1-essig-1-carbonsäure erhielten:



Diese Umsetzung, die von Dickens, Horton und Thorpe auch bei einer Reihe anderer Ketone angewandt worden war, wurde nun zunächst von mir auf das o-Methylcyclohexanon übertragen. Das Cyanhydrin bildete sich glatt, kam aber bei der Umsetzung mit Natriumcyanessigester fast vollständig unverändert wieder heraus. Es wurde nur eine ganz geringe Menge Ester erhalten, der bei der Verseifung die 1-Methylcyclohexan-2-essig-2-carbonsäure lieferte. Diese Säure geht beim Schmelzen in ihr Anhydrid über.

Auch das Cyanhydrin des trans-α-Dekalons bildete sich in sehr guter Ausbeute. Die Umsetzung mit Natriumcyanessigester dagegen verlief noch ungünsiger als beim o-Methylcyclohexanon. Beim Verseifen wurde fast quantitativ trans-α-Dekalon zurückgebildet; eine Säure entstand nur in Spuren.

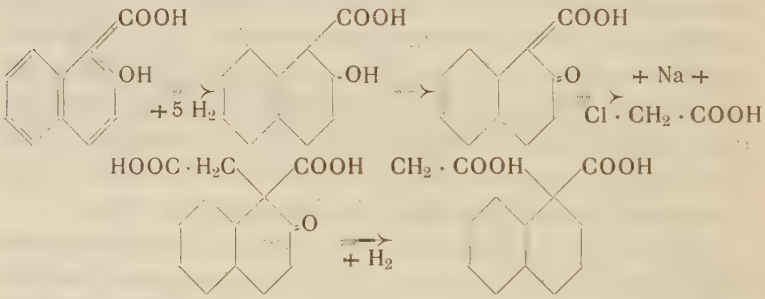
Günstiger lagen die Verhältnisse beim cis-β-Dekalon. Das Cyanhydrin bildete in verhältnismäßig guter Ausbeute mit Natriumcyanessigester den Dicyanester, der beim Verseifen in die cis-Dekalin-2-essig-2-carbonsäure über-

[1]) Soc. 125 S. 1830 ff.

ging. Diese Säure gab bei der Destillation mit Essigsäureanhydrid ein Anhydrid, ein Verhalten, wie man es für eine Bernsteinsäure nach der Blancschen Regel zu erwarten hat.

Die angestellten Versuche zeigen, daß einer Synthese der Dekalin-1-essig-1-carbonsäure erhebliche Schwierigkeiten entgegenstehen. Offenbar ist durch den in 9-Stellung sitzenden Ring die normale Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe des α-Dekalons gegenüber gewissen Reaktionen erheblich herabgesetzt, noch mehr, als beim o-Methylcyclohexanon durch die o-ständige Methylgruppe. Daher erscheinen weitere Versuche in dieser Richtung mit α-Dekalon als Ausgangsmaterial wenig aussichtsreich.

Vielleicht könnte folgender Weg, der nur in Formeln angedeutet sei, zum Ziele führen:



Die in dieser Arbeit neu dargestellten Säuren, die 1-Methylcyclohexan-2-essig-2-carbonsäure und die cis-Dekalin-2-essig-2-carbonsäure, die in ihrem Bau eine gewisse Ähnlichkeit mit der beim Abbau des Cholesterins erhaltenen Tricarbonsäure zeigen, verhalten sich wie normale alkylierte Bernsteinsäuren; sie verlieren schon beim Schmelzen Wasser, die cis-Dekalin-2-essig-2-carbonsäure gibt auch bei der Destillation mit Essigsäureanhydrid nur ein Anhydrid. Auf den bicyclischen Bau allein hin ist also keine Abweichung von der Blancschen Regel zurückzuführen.

Experimenteller Teil.

Bereitung des Ausgangsmaterials. Herstellung des Katalysators.

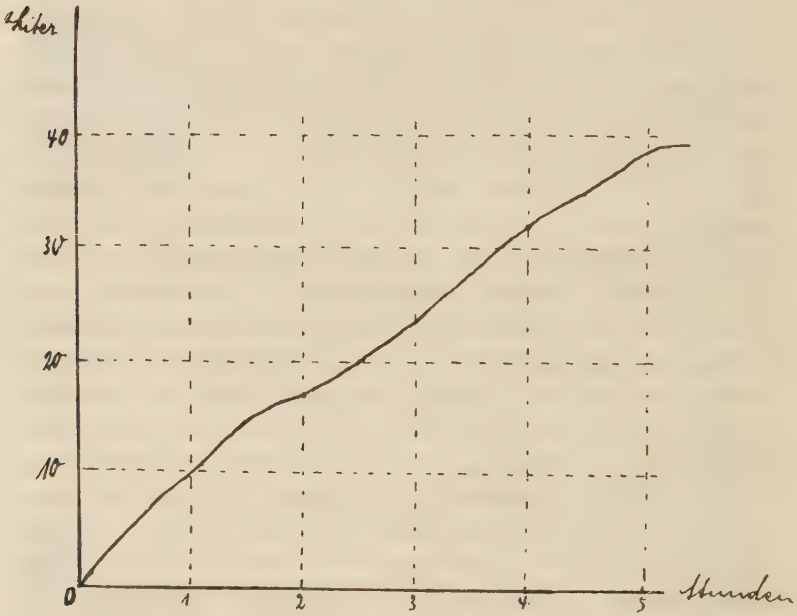
Das Ausgangsmaterial wurde zum Teil durch Skitahydrierung dargestellt. Für die Herstellung des zu diesen Hydrierungen verwandten Katalysators habe ich folgende Vorschrift innegehalten:

Die einem g Platin entsprechende Menge Platinchlorwasserstoffsäure in 50 ccm Wasser wurde mit 8 g Gummi arabicum in 50 ccm Wasser zusammengegeben, die Lösung mit 25 ccm einer 0,5 %igen Hydrazinhydratlösung versetzt und eben zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen mit Eis wurde die Lösung mit 10 %iger Sodalösung alkalisch gemacht, wozu etwa 10 – 15 ccm erforderlich waren, und unter ständigem Rühren innerhalb einer Stunde auf etwa 70° erwärmt. Sobald Schwarzfärbung eingetreten war, wurde das Gemisch schnell zum Sieden erhitzt und etwa 5 Minuten lang gekocht. Das so dargestellte colloidale Platin kann mit der gleichen Menge Eisessig und ebenfalls geringen Mengen Salzsäure versetzt werden, ohne dadurch ausgeflockt zu werden. Vor der Hydrierung wurde zur Erhöhung der Platinkonzentration Platinchlorwasserstoffsäure hinzugegeben, die dann durch den Wasserstoff zu Colloid reduziert wurde. Die Hydrierung wurde mit der von Skita angegebenen Apparatur in Druckflaschen ausgeführt, die elektrisch geheizt, und in denen der Wasserstoff unter einem Überdruck von 2 – 3 Atmospären gehalten wurde. Nach Beendigung der Hydrierung pflegte der Katalysator auszuflocken. Nach häufigem Auswaschen wurde das Platin kräftig geglüht, in Königswasser gelöst, einige Male mit Salzsäure eingedampft, mit reinem Zink gefällt und wieder

gut ausgewaschen. Das auf diese Weise erhaltene Metall konnte ohne weiteres abermals verwandt werden.

Hydrierung von α-Naphtol.

50 g reines α – Naphtol, 1 g Platin als Colloid in 140 ccm Wasser, $2^1/_2$ g Platin als Platinchlorwasserstoffsäure und 130 ccm Eisessig wurden zusammengegeben und mit Wasserstoff bei $2^1/_2$ Atm. Überdruck und 40 – 50 ° geschüttelt. Aufgenommen wurden 38,1 l Wasserstoff, während sich für den Übergang des α – Naphtols zum α – Dekalol bei 0 ° ca. 39 l berechnen.



Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches stellte sich heraus, daß zum größten Teil ar.-α-Tetralol entstanden war. Außerdem wurde die Bildung von 6 g Kohlenwasserstoff festgestellt.

Unter gleichen Bedingungen scheint also die Hydrierung des α-Naphtols zu anderen Ergebnissen zu führen als die

des β-Naphtols, bei der $^2/_3$ Dekalol und $^1/_3$ Dekalin, 2-Tetralol aber nur als Zwischenprodukt erhalten worden ist.

Hydrierung von ar.-α-Tetralol.

Ehe mir die Skita-Apparatur zur Verfügung stand, habe ich Vorversuche im gewöhnlichen Druckautoklaven gemacht. Dabei wurden 10 g α-Tetralol mit wechselnden Mengen Platin (0,65 - 0,93 g) als Colloid unter 4 - 5 Atm. Überdruck 3 - 4 Stunden bei 40 - 50 ° mit Wasserstoff geschüttelt. Erhalten wurden außer etwa 6 g Dekalol geringe Mengen trans-α-Dekalon und Dekalin.

Später wurden je 50 g α-Tetralol mit $3^1/_2$ g Platin bei einer Temperatur von 50 ° und einem Überdruck von $2^1/_2 - 3$ Atm. nach Skita hydriert. Der Wasserstoff wurde anfänglich mit einer Geschwindigkeit von 8 - 10 l in der Stunde aufgenommen. Die Hydrierungsgeschwindigkeit ließ später etwas nach, und nach Aufnahme von 22 - 24 l (theoretisch 22,5 l) war die Absorption beendet. Der Inhalt des Hydrierungsgefässes wurde alkalisch gemacht, wobei unverändertes Tetralol in Lösung geht, und mit Wasserdampf destilliert, wobei außer 25 - 30 g Dekalol (cis-α-Dekalol neben flüssigen Dekalolen) etwas Dekalin überging.

cis-Dekalin-2,2-di-monocyanessigsäureimid.

9 g cis-β-Dekalon wurden mit 13,4 g Cyanessigester und 18 ccm mit Ammoniak gesättigtem, absolutem Alkohol 4 Tage in einer Druckflasche bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, das Gemisch mit Wasser verdünnt und die wässrige Lösung, nachdem sie zur Entfernung nicht umgesetzten Dekalons ausgeäthert war, angesäuert. Das sich ausscheidende Imid wurde aus wässrigem Aceton umkristallisiert und zeigte einen Schmelzpunkt von 238 - 239 ° unter Zersetzung.

Analyse I 0,0934 g Substanz 12 ccm N_2 25° 756 mm
II 0,1035 g „ 12,95 „ N_2 19° 752 „
III 0,1184 g „ 15,05 „ N_2 21° 752 „
IV 0,1220 g „ 0,3014 g CO_2 0,0774 g H_2O

$C_{16}H_{19}O_2N_3$ ber. 14,73% N_2 67,33% C 6,71% H_2
I gef. 14,63% N_2
II „ 14,51% N_2
III „ 14,60% N_2
IV „ 67,39% C 7,06% H_2

cis-Dekalin-2,2-diessigsäure.

Die Verseifung des Imids zur Diessigsäure wurde auf verschiedene Weise versucht. Beim Verseifen mit 60%iger Schwefelsäure, die von Kon und Thorpe[1]) stets mit gutem Erfolge angewandt worden ist, trat hier Verkohlung ein, mit Natronlauge wurde Dekalon zurückgebildet. Erhitzen des Imids mit konzentrierter Salzsäure auf 160° im Bombenrohr führte schließlich zum Ziele. Dabei wurde nur eine geringe Verkohlung beobachtet. Es wurden jedes Mal 0,7 g Imid mit 3 ccm Salzsäure verseift. Die in fast quantitativer Ausbeute erhaltene Säure zeigte aus wässrigem Aceton umkristallisiert einen Schmelzpunkt von 167°.

0,1284 g Substanz 0,3100 g CO_2 0,1020 g H_2O
$C_{14}H_{22}O_4$ ber. 66,09% C 8,73% H_2
gef. 65,87% C 8,89% H_2

Anhydrid der cis-Dekalin-2,2-diessigsäure.

1 g Dekalin-2,2-diessigsäure wurde mit Essigsäureanhydrid in einer Retorte auf 150—160° im Luftbad erhitzt, dann wurde die Temperatur zur völligen Entfernung des Essigsäureanhydrids bei 45 mm eine Viertelstunde auf 100° gehalten. Beim Steigern der Temperatur ging bei etwa 280° ein Oel über, das bald erstarrte. Aus Äther umkristallisiert schmolz die Substanz bei 91°.

[1]) Soc. 115 S. 694.

0,1393 g Substanz 0,3620 g CO_2 0,1030 g H_2O
$C_{14}H_{20}O_3$ ber. 71,14% C 8,53% H_2
gef. 70,90% C 8,27% H_2

Dasselbe Anhydrid entstand bereits unter viel milderen Bedingungen beim Eindampfen von 1 g Säure mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade.

Trans-Dekalin-1,1-di-monocyanessigsäureimid.

Die Cyanessigesterkondensation wurde in ganz analoger Weise auch auf das trans-α-Dekalon angewandt. Dieses wird gewonnen, indem man α-Dekalol mit Chromsäure oxydiert, das entstandene Keton, das in der Hauptsache aus cis-Dekalon besteht, mit Wasserdampf übertreibt und unter gewöhnlichem Druck destilliert, wobei eine Umlagerung in die trans-Form stattfindet. Bei einem ersten Versuch wurden 5 g Keton mit 7 g Cyanessigester und 20 ccm mit Ammoniak gesättigtem Alkohol in einer Druckflasche bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Bereits nach einigen Stunden schieden sich Kristalle von Cyanacetamid ab, deren Menge ständig zunahm. Nach 4 Tagen wurde mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und angesäuert. Es schied sich ein Öl ab, das sehr schnell erstarrte. Aus der ätherischen Lösung wurde der größte Teil des Ketons zurückgewonnen. Die Ausbeute an Imid war sehr schlecht, sie betrug 0,5 g. Bei allen späteren Versuchen ist es mir nicht gelungen, die Ausbeute zu erhöhen. Das Imid wurde aus wässrigem Aceton umkristallisiert und schmolz bei 261-263° unter Zersetzung.

I 0,0831 g Substanz 10,7 ccm N_2 19,5° 738,5 mm
II 0,0815 g „ 10,6 „ N_2 22,5° 740 „
$C_{16}H_{19}O_2N_3$ ber. 14,73% N_2
I gef. 14,61% N_2
II gef. 14,62% N_2

trans-Dekalin-1,1-diessigsäure.

Die Verseifung des Imids wurde ebenfalls mit konzentrierter Salzsäure im Bombenrohr bei 150—160° vorgenommen. Auch hier trat eine geringe Verkohlung ein. Der Schmelzpunkt der aus Wasser umkristallisierten Säure lag bei 169°.

Da bei der Kondensation nach Guareschi die Ausbeute so gering war, wurde versucht, trans-α-Dekalon mit Cyanacetamid[1]) unter Zugabe einiger Tropfen Piperidin zu kondensieren. Nach 24stündigem Stehen hatte sich noch kein Kondensationsprodukt gebildet. Auch 8stündiges Erwärmen blieb ohne Erfolg.

Anhydrid der trans-Dekalin-1,1-diessigsäure.

1 g Diessigsäure wurde in einer Retorte mit Essigsäureanhydrid auf 160—180° im Luftbad erhitzt. Nach Vertreiben des Essigsäureanhydrids wurde der Rückstand im Vakuum destilliert. Bei 40 mm und etwa 260° ging ein zähflüssiges Oel über, das langsam erstarrte. Nach sechsmaligem Umkristallisieren aus hochsiedendem Petroläther schmolz die Substanz bei 94°.

3,292 mg Substanz 8,635 mg CO_2 2,490 mg H_2O
$C_{14}H_{20}O_3$ ber. 71,14% C 8,53% H_2
gef. 71,55% C 8,46% H_2

Zur Kontrolle wurden 0,5 g Säure mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad eingedampft. Das entstandene Anhydrid erwies sich als identisch mit der bei der Destillation erhaltenen Substanz.

Versuch, die trans-Dekalin-1,1-diessigsäure zur trans-Dekalin-1-essig-1-carbonsäure abzubauen.

Darstellung des Silbersalzes.

Die Dekalin-1,1-diessigsäure wurde in Alkohol gelöst und mit alkoholischer Kalilauge unter Anwendung von

[1]) Soc. 99 S. 445.

Phenolphtaleïn als Indikator genau neutralisiert. Darauf wurde etwas mehr als die berechnete Menge in Wasser gelöstes Silbernitrat unter Umrühren hinzugegeben, das sofort ausfallende Silbersalz abfiltriert, mit Wasser gewaschen, auf einem Tonteller abgepreßt und im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure sorgfältig getrocknet.

Einwirkung von Jod auf das Silbersalz.

Bei einem ersten Versuch wurden 16,1 g des trocknen Silbersalzes gut gepulvert und mit etwas mehr als der äquivalenten Menge fein zerriebenen trockenen Jods gut gemischt. Nach ganz kurzer Zeit setzte eine heftige Reaktion ein, erkennbar an aufsteigenden Joddämpfen und erheblicher Erwärmung des Gemisches. Nach dem Erkalten wurde das Silbersalz-Jodgemisch mit 50 g Sand verrieben, der vorher durch Auskochen mit Salzsäure und Ausglühen gereinigt worden war, und im Destillationskolben mit langem Hals und hochangesetztem Stiel innerhalb $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden auf 180° im Luftbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde 10 mal mit Äther extrahiert; die vereinigten Ätherauszüge wurden durch Schütteln mit konzentrierter kalter Pottaschelösung unter Zusatz von einigen ccm Bisulfitlauge vom Jod befreit. Nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers hinterblieb eine sehr geringe Menge eines zähen Öles, das bald kristallinisch erstarrte. Nach 2 maligem Umkristallisieren aus Petroläther schmolzen die Kristalle bei 169°, gaben aber mit der Ausgangssäure eine Depression von 20°. Da für die Schmelzpunktbestimmungen alles verbraucht war, konnte die Substanz nicht mehr untersucht werden.

Aus der Pottaschelösung wurden etwa 5 g Dekalin-1,1-diessigsäure zurückgewonnen.

Den Versuch habe ich dann mit 13 g Silbersalz wiederholt. Zur Vermeidung der sonst sofort eintretenden Reaktion wurde das Silbersalz erst mit 42 g Sand vermengt und dann 8 g Jod hinzugegeben. Die Reaktion setzte diesmal

erst bei 120° Luftbadtemperatur ein. Die Erwärmung wurde dann innerhalb $^1/_2 - ^3/_4$ Stunden auf 200° fortgesetzt. Nach 20 maligem Extrahieren mit Äther wurde das Reaktionsprodukt wieder vom Jod befreit, getrocknet und der Äther abdestilliert. Es hinterblieb ein braunes Öl, das infolge der geringen Menge nicht weiter gereinigt werden konnte.

In der Annahme, daß vielleicht ein Lakton vorläge, wurde es mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure 8 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Erhalten wurde aber nur ein Öl von stechendem Geruch, auf dessen weitere Untersuchung verzichtet wurde.

Δ_1-Dihydronaphtalin-1-essigsäuremethylester.

Von Braun[1]) hat die Δ_1-Dihydronaphtalin-1-essigsäure durch Verseifung des Δ_1-Dihydronaphtalin-1-essigsäureäthylesters dargestellt und gibt einen Schmelzpunkt von 100° an. Ich bin zunächst vom bromessigsaurem Methyl ausgegangen und habe 10 ccm davon und 14,6 g α-Tetralon in 50 ccm über Calciumchlorid getrocknetem Benzol gelöst und auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Dann wurden 6,5 g Zinkspäne in 4 Portionen hinzugegeben. Nach dem Eintragen der ersten Portion dauerte es fast eine Stunde, bis die Reaktion einsetzte. Von den 6,5 g Zinkspänen hatten sich nach 9—10 stündigem Kochen nur etwa $^2/_3$ gelöst. Die heiße Benzollösung wurde in Wasser gegossen, wobei sich die zinkorganische Verbindung abschied, die dann mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt wurde. Das entstehende Öl löste sich im Benzol. Die Benzolschicht wurde abgelassen, mit Natriumsulfat getrocknet, und das nach Abdestillieren des Benzols zurückbleibende Öl im Vakuum destilliert. Bei der Destillation wurde Wasser abgespalten. Nach dem Trocknen wurde noch einmal im Vakuum fraktioniert. Die Hauptmenge des Esters ging bei 25 mm zwischen 145 und 157° über.

[1]) B. 55 S. 3672 (1922).

Bei einem zweitem Versuch wurde nach dem Eintragen der Zinkspäne ein Körnchen Jod hinzugefügt. Die Reaktion trat sofort ein. Ferner wurde diesmal durch Destillation über Natrium getrocknetes Benzol verwandt. Dadurch wurde ein fast restloses Lösen des Zinks und dementsprechend eine Erhöhung der Ausbeute bewirkt. Dieselbe Erfahrung habe ich bei allen späteren Versuchen mit Dekalon gemacht.

Δ_1-Dihydronaphtalin-1-essigsäure.

Zur Verseifung des Esters wurde methylalkoholische Kalilauge im Verhältnis 1:10 verwandt. Nach 3stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde mit Wasser versetzt, der Methylalkohol abdestilliert und die Säure mit verdünnter Schwefelsäure in Freiheit gesetzt. Sie schmolz nach Umkristallisieren aus Äther-Petroläther bei 106°. Umfestzustellen, ob die von mir über den Methylester erhaltene Säure identisch war mit derjenigen, deren Schmelzpunkt von Braun zu 100° angibt, habe ich sie nach dessen Angaben [1]) aus dem Äthylester dargestellt, und auch eine bei 106° schmelzende Säure bekommen.

Versuch, an die Δ_1-Dihydronaphtalin-1-essigsäure Bromwasserstoff anzulagern.

1 g ungesättigte Säure wurde in 3 ccm Eisessig gelöst und dazu 5 ccm Eisessig gegeben, der mit Bromwasserstoff fast gesättigt war. Das Gemisch wurde 4 Tage stehen gelassen und dann mit Wasser verdünnt. Die ausfallende Säure erwies sich durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als identisch mit der Ausgangssäure.

Versuch, die Δ_1-Dihydronaphtalin-1-essigsäure zu bromieren.

3 g Säure wurden in 25 ccm Chloroform gelöst und eine Lösung von 3 g Brom in 20 ccm Chloroform tropfenweise unter Kühlung mit Kohlensäureschnee bis zur Gelbfärbung der Flüssigkeit hinzugefügt. Das Bromprodukt

[1]) B. 55 S. 3672 (1922) B. 58 S. 713 (1925).

schied sich sofort aus und schmolz nach Umkristallisieren aus Äther-Petroläther unter Zersetzung bei 170-173°. Ein einheitliches Dibromid kann aber nicht entstanden sein, da hierfür 45,65% Brom berechnet werden, während die Analyse einen Gehalt von 25,96% ergab, der weder auf ein Monobromid noch auf ein Bromlakton stimmt.
Analyse: 4,634 mg Substanz 1,203 mg Br gef. 25,96% Br

trans-Dekalin-1-oxy-1-essigsäuremethylester.

15,5 g trans-α-Dekalon wurden mit 10 ccm bromessigsaurem Methyl und 6,5 g Zinkspänen nach der bereits beim α-Tretalon gegebenen Vorschrift behandelt. Nach etwa 20 Minuten setzte plötzlich eine außerordentlich heftige Reaktion ein, wobei sich die Flüssigkeit erst grün, dann gelb und schließlich braun färbte, und nach einer Stunde war das Zink bis auf wenige Flitter gelöst. Bei der Destillation des Oxyesters ging eine Fraktion bei 60 mm und 190° über. Aus dieser Fraktion schied sich der Ester über Nacht kristallin ab und schmolz, einige Male aus niedrigsiedendem Petroläther umkristallisiert, bei 106°.

3,7000 mg Substanz 9,345 mg CO_2 3,180 mg H_2O
$C_{13}H_{22}O_3$ ber. 68.97% C 9,80% H_2
gef. 68,91% C 9,62% H_2

Bei einer zweiten Destillation der flüssig gebliebenen Anteile wurde bei 27 mm eine Fraktion von 175-178° aufgefangen, die nach einigen Tagen erstarrte. Es stellte sich heraus, daß es der isomere Oxyester war, der umkristallisiert bei 45° schmolz.

3,704 mg Substanz 9,360 mg CO_2 3,200 mg H_2O
$C_{13}H_{22}O_3$ ber. 68,97% C 9,80% H_2
gef. 68,94% C 9,67% H_2

Verseifung des Oxyesters 106°.

1 g Oxyester 106° wurde mit methylalkoholischer Kalilauge 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Ab-

destillieren des Methylalkohols wurde die zurückbleibende Salzlösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Es fiel eine Oxysäure aus, die nach Umkristallisieren aus Eisessig-Wasser bei 144° schmolz.

3,894 mg Substanz 9,700 mg CO_2 3,260 mg H_2O
$C_{12}H_{20}O_3$ ber. 67,87% C 9,50% H
gef. 67,95% C 9,58% H_2

Verseifung des Oxyesters 45°.

1 g Oxyester 45° wurde ebenfalls mit methylalkoholischer Kalilauge verseift. Die entstandene Säure hatte, auch aus Eisessig-Wasser umkristallisiert, einen Schmelzpunkt von 150°.

3,426 mg Substanz 8,505 mg CO_2 2,870 mg H_2O
$C_{12}H_{22}O_3$ ber. 67,87% C 9,50% H_2
gef. 67,72% C 9,37% H_2

Der Mischschmelzpunkt dieser Oxysäure mit der bei 144° schmelzenden zeigte eine erhebliche Depression.

Wasserabspaltung aus dem Oxyester 106°.

1 g Oxyester Schmp. 106° wurde 3½ Stunde lang mit überschüssigem Essigsäureanhydrid unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Der nach dem Verdampfen des Äthers als gelbes Öl zurückbleibende ungesättigte Ester wurde wegen der geringen Menge nicht näher charakterisiert, sondern gleich mit methylalkoholischer Kalilauge verseift. Der Schmelzpunkt der aus Eisessig umkristallisierten ungesättigten Säure lag bei 155°.

3,320 mg Substanz 9,050 mg CO_2 2,800 mg H_2O
$C_{12}H_{18}O_2$ ber. 74,17% C 9,34% H_2
gef. 74,36% C 9,43% H_2

Mit Tetranitro-methan gab die ungesättigte Säure keine Gelbfärbung, dagegen war die Baeyersche Permanganatprobe positiv.

Wasserabspaltung aus dem Oxyester 45°.

0,7 g Oxyester Schmp. 45° wurden ebenfalls 3½ Stunde mit Essigsäureanhydrid gekocht, nach dem Kochen mit Wasser versetzt und zur Zerstörung des überschüssigen Essigsäureanhydrids 2 Tage mit Soda stehen gelassen. Auch hier wurde der mit Äther ausgezogene ungesättigte Ester nicht näher charakterisiert, sondern gleich mit methylalkoholischer Kalilauge verseift. Er lieferte eine Säure, die trotz mehrmaligen Umkristallisierens nicht auf einen scharfen Schmelzpunkt zu bringen war.

Die Analyse machte wahrscheinlich, daß sie zu etwa gleichen Teilen aus Oxysäure und ungesättigter Säure bestand.

Der Oxyester 45° scheint ebenso wie die entsprechende bei 150° schmelzende Oxysäure, die sich unzersetzt destillieren ließ, nur sehr schwer Wasser abzuspalten.

Zweite Umsetzung des trans-α-Dekalons mit Bromessigester und Zink.

Darstellung des ungesättigten Esters.

232½ g trans-α-Dekalon wurden nach der bereits angegebenen Vorschrift in 5 Portionen zu 46½ g mit 30 ccm bromessigsaurem Methyl und 20 g Zinkspänen umgesetzt. Diesmal spaltete der Oxyester gleich bei der ersten Destillation im Vakuum Wasser ab wie der aus dem α-Tetralon erhaltene. Das Destillat wurde in ätherischer Lösung mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand noch einmal fraktioniert:

Vorlauf	50 mm		bis	168°		
Erste Fraktion	50 „	168	„	170°	}	200 g
Zweite „	50 „	171	„	177°	}	
Dritte „	50 „	178	„	185°	}	

Darstellung der ungesättigten Säure.

Diese drei Fraktionen wurden mit methylalkoholischer Kalilauge verseift und lieferten beim Ansäuern eine ölige ungesättigte Säure, die auch in einer Kältemischung nicht fest wurde. Nach Verlauf von mehreren Tagen kristallisierte etwas Oxysäure vom Schmelzpunkt 150° aus. Der Mischschmelzpunkt mit der aus dem Ester 45° erhaltenen Oxysäure zeigte keine Depression. Sie wurde zur genaueren Charakterisierung mit Diazomethan verestert und lieferte tatsächlich den bei 45° schmelzenden Oxyester.

Umlagerungsversuch der öligen Säure.

Da es möglich schien, daß die ölige Säure ein Gemisch von 2 oder 3 ungesättigten Säuren war, wurde ein Umlagerungsversuch durch Kochen mit Alkalien gemacht. Bei anderen Verbindungen ist festgestellt, daß Säuren mit endocyclischer Doppelbindung durch diese Behandlung in die isomeren Säuren mit semicyclischer Doppelbindung übergehen.

10 g der öligen Säure wurden 4 Stunden lang mit Kalilauge 1 : 3 gekocht. Beim Ansäuern fiel ein Öl aus, das viel zähflüssiger war, als das, von dem ich ausgegangen war. Es wurde in Äther aufgenommen und mit Kalilauge 1 : 6 noch 8 Stunden gekocht. Die beim Ansäuern ausfallende Säure erschien unverändert und wurde nicht fest. Sie wurde abermals in Äther aufgenommen und noch einmal 8 Stunden erhitzt. Auch jetzt war keine Veränderung wahrzunehmen.

Darstellung einiger Salze der öligen Säure.

Um die ölige Säure zu reinigen, bzw. ein eventuell vorliegendes Isomerengemisch zu trennen, wurde sie in einige Salze übergeführt.

Das Natriumsalz wurde aus 20 g Säure und 6 g Natriumcarbonat in einer Lösung von 100 ccm Wasser dar-

gestellt. Da es in Wasser zu leicht löslich war, erwies es sich als zur Reinigung der Säure nicht geeignet. Mit Calcium- und Baryumsalzen gab die wässrige Lösung Niederschläge.

Das Calciumsalz war in Wasser nur wenig löslich, leichter in Äther. Das mit etwas Äther gewaschene Salz war zunächst zäh-klebrig, nach Verdunsten des Äthers aber hart und spröde.

Das Baryumsalz war ebenfalls in Wasser schwer löslich, ließ sich aber gut mit Äther waschen. Das mit Wasser ausgekochte und mit Äther gewaschene Salz lieferte beim Ansäuern die ölige Säure zurück.

Auch das Magnesiumsalz war schwer löslich, und zwar in heißem Wasser schwerer als in kaltem. Auch dieses Salz war zum Umkristallisieren nicht geeignet.

Destillation der öligen Säure.

Bei der Destillation gingen zunächst einige Tropfen eines zähflüssigen Öles bei 33 mm und 210° über. Darauf trat geringe Kohlendioxydabspaltung ein, worauf die Temperatur zurückging und bei etwa 160° etwas Kohlenwasserstoff überdestillierte. Dann konnte bei 198—210° ein zähflüssiges Öl übergetrieben werden, aus dem nach einigen Tagen noch Oxysäure 150°, die also bei der Destillation merkwürdigerweise kein Wasser abgespalten hatte, auskristallisierte; sie wurde wieder durch ihren Methylester-Schmp. 45° identifiziert.

Darstellung des Säureamids aus der öligen Säure.

5 g ölige Säure und 10 ccm Thionylchlorid wurden zusammengebracht. Es setzte eine heftige Reaktion ein, nach deren Beendigung eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Das Reaktionsprodukt wurde dann allmählich in eisgekühltes, konzentriertes Ammoniak eingegossen, wobei das Amid in braunen, schmierigen, amorphen

Flocken ausfiel. Diese wurden abgesogen, in Methylalkohol gelöst und die Lösung mehrere Stunden mit Tierkohle gekocht. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde sie zur Kristallisation hingestellt. Das Amid fiel in z. T. schönen, z. T. schmierigen Kristallen aus. Es wurde mit Äther gewaschen, nochmals $1^1/_2$ Stunde in methylalkoholischer Lösung mit Tierkohle gekocht und nach dem Verdünnen mit Wasser wieder zur Kristallisation gebracht. Es fiel in schönen, weißen Blättchen vom Schmelzpunkt 119° aus. Auch aus den Mutterlaugen kamen nur Kristalle von demselben Schmelzpunkt heraus.

I 0,1189 g Substanz 7,2 ccm N_2 20° 757 mm
II 0,1066 g Substanz 6,6 ccm N_2 19° 758 mm
$C_{12}H_{19}O_2N$ ber. 7,25 % N
I gef. 7,03 % N
II gef. 7,22 % N

Bromierung der öligen Säure.

10 g in Chloroform gelöste Säure wurden unter Kühlung mit fester Kohlensäure tropfenweise mit einer Lösung von Brom in Chloroform bis zur Gelbfärbung versetzt. Eine geringe Menge der Dibromsäure fiel sofort fest aus und schmolz nach Umkristallisieren aus Chloroform bei 172 bis 173° unter Zersetzung.

4,200 mg Substanz 1,901 mg Br
$C_{12}H_{18}O_2Br_2$ ber. 45,2 % Br
gef. 45,25 % Br

Daneben entstehen in großer Menge noch ölige Produkte, wahrscheinlich stereoisomere Dibromide.

Bei der Bromierung der destillierten Säure wurde dasselbe Dibromid erhalten, wie durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt festgestellt wurde.

Veresterung der Dibromsäure.

0,2 g Dibromsäure wurden in 2 ccm Äther suspendiert und mit Diazomethan behandelt, das aus 0,5 ccm Nitroso-

methylurethan in einer Lösung von 17,5 ccm Äther und 0,6 ccm einer 25%igen methylalkoholischen Kalilauge dargestellt war. Der nach dem Verdunsten des Äthers kristallin zurückbleibende Ester war in Petroläther leicht, in Methylalkohol schwer löslich; er wurde aus letzterem umkristallisiert und schmolz bei 53°.

3,726 mg Substanz 1,614 mg Br
$C_{13}H_{20}O_2Br_2$ ber. 43,43% Br
gef. 43,4% Br

Versuch, das Brom in der Dibromsäure durch Cyan zu ersetzen.

2,2 g Cyankali wurden in 100 ccm Methylalkohol und 3,5 Wasser aufgeschlemmt und dieses Gemisch zum Sieden erhitzt. Dann wurde innerhalb ½ Stunde eine Suspension von 3 g Dibromsäure in 100 ccm Methylalkohol in kleinen Portionen eingetragen. 5—10 Minuten nach dem Eintragen der letzten Portion wurde mit dem Abdestillieren des Methylalkohols begonnen. Es konnte nur eine geringe Menge eines braunen Oeles erhalten werden, das beim Behandeln mit Salzsäure im Bombenrohr keine Säure lieferte.

Auch Ersatz des Methylalkohols durch Aethylalkohol und Anwendung von mehr oder weniger Wasser führte zu keinem anderen Ergebnis.

Darstellung des Methylesters der ungesättigten öligen Säure.

20 g ölige Säure wurden mit 190 ccm Methylalkohol und 7 ccm konzentrierter Schwefelsäure 4 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Nach Abdestillieren des Methylalkohols wurde der Ester im Vakuum sorgfältig fraktioniert:

Vorlauf	56	mm	bis 76°	
1. Fraktion	27	„	163°	konstant
2. „	27	„	164°	„
3. „	27	„	164—166°	
4. „	27	„	166—176°	
5. „	27	„	176—190°	

Der Vorlauf betrug 3 g, die 1. und 2. Fraktion zusammen 12 g, die 3. 3 gr, die 4. und 5. war nur sehr gering.

Die 2. Fraktion wurde analysiert:

0,0661 g Substanz 0,1915 g CO_2 0,0578 g H_2O

$C_{13}H_{20}O_2$ ber. 74,94% C 9,68% H_2

gef. 74,9% C 9,78% H_2

Bestimmung der optischen Konstanten des Methylesters.

Um zu untersuchen, ob die Fraktionen 1 und 2 einheitlich wären, wurde die Dichte bestimmt:

1. Fraktion d_4 14,2 = 1,0340
2. „ d_4 14,2 = 1,0371

$C_{13}H_{22}O_2$ M = 208,16 M_D ber. 59,02

1. Fraktion n_D 13,0 1,49982 M_D gef. 59,12
2. „ n_D 13,0 1,50019 M_D gef. 58,99

Da der berechnete Wert zwischen den beiden gefundenen liegt, ist keine Exaltation vorhanden, d. h. die Doppelbindung liegt nicht semicyclisch und konjugiert zur Carboxylgruppe; die spezifische Exaltation für α, β-ungesättigte Säuren beträgt im Mittel[1]) mindestens + 0,5. Hier bei einem Molekulargewicht von 208,16 müßte infolgedessen die Molekulare Exaltation etwa 1,0 betragen.

Die Bestimmung der optischen Konstanten gibt uns aber keinen Aufschluß, welches von den beiden möglichen Isomeren mit endocyclischer Doppelbindung vorliegt, oder ob die ölige Säure aus einem Gemisch beider besteht.

Bromierung des Methylesters.

Da der Versuch, in der bromierten Säure das Brom durch Cyan zu ersetzen, daran gescheitert sein konnte, daß während der Umsetzung Bromlakton gebildet wurde, habe ich versucht, den bromierten Methylester mit Cyankali umzusetzen.

---

[1]) J. pr. Ch. (2) 82 S. 175.

3 g ungesättigter Ester wurden in 18 ccm Chloroform gelöst und mit einer Lösung von 0,9 ccm Brom in 20 ccm Chloroform tropfenweise bei — 15° bis zur Gelbfärbung versetzt. Beim Verdunsten des Chloroforms schied sich der bromierte Ester bereits nach kurzer Zeit ölig ab.

Der rohe Ester wurde mit 2 g Cyankali im Bombenrohr 9 Stunden auf 160° erhitzt. Nach dem Ausäthern und Verdampfen des Äthers wurde der braune Rückstand mit 4,5 ccm Salzsäure 6 Stunden im Bombenrohr auf 150° gehalten und der Rohrinhalt nach dem Verdampfen der Salzsäure alkalisch gemacht; nach Ausäthern der neutralen Bestandteile wurde die Lösung angesäuert und wieder ausgeäthert. Es hinterblieb ein braunes Oel, das in heißem Wasser wenig löslich war und beim Erkalten sich farblos wieder daraus abschied.

Anlagerung von Bromwasserstoff an Dimethylglycidester.

Der Glycidester wurde nach der von Darzens[1]) gegebenen Vorschrift aus Aceton, Chloressigester und Natriumäthylat dargestellt. In eine absolut ätherische Lösung von Glycidester wurde unter Eiskühlung Bromwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde der Bromester zweimal im Vakuum destilliert. Beim zweiten Mal wurde eine Fraktion 86—91° bei 9 mm aufgefangen, die beim Stehen in der Kälte innerhalb von 1—2 Stunden erstarrte und den bereits bekannten Bromester[2]) vom Schmelzpunkt 21° lieferte.

Ersatz von Brom durch Cyan.

12,5 g Bromester wurden mit 3,75 g Cyankali 2 Stunden in alkoholischer Lösung gekocht. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde der Rückstand mit etwas

[1]) C. 1905 I S. 347.

[2]) C. 1910 II S. 146. Diese Verbindung ist weder im Richter, noch im Literaturregister 1910/11 und später registriert.

Wasser versetzt und mit Äther aufgenommen. Bei der Destillation dieses Rückstandes wurde eine kleine Fraktion von 175—180° aufgefangen. Diese wurde mit Natronlauge verseift, wobei Ammoniakentwicklung beobachtet wurde. Nach dem Ansäuern wurde zur Trockne verdampft und der Salzrückstand mit Äther ausgezogen. Beim Abdestillieren des Äthers hinterblieb eine geringe Menge Syrup, der auch nach mehreren Monaten nicht kristallisierte.

Direkte Anlagerung von Blausäure.

46 g Dimethylglycidester wurden mit 11 g wasserfreier Blausäure 3 Monate lang in einer Druckflasche bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und dann noch 5 Wochen lang auf 50—60° erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde zunächst im Vakuum destilliert und dabei neben der Hauptmenge unveränderten Glycidesters eine Fraktion von Sdp. 32 mm 89—95° aufgefangen. Bei der Destillation dieser Fraktion unter gewöhnlichem Druck siedete sie bei 174 bis 179°. Erhalten wurden etwa 2 g. Bei der Verseifung mit Natronlauge konnte wieder Ammoniakentwicklung beobachtet werden. Nach dem Ansäuern und Eindampfen zur Trockne wurde aus dem Salzrückstand wieder ein Syrup ausgezogen, dessen Zusammensetzung nicht bestimmt werden konnte; vielleicht liegt hier die ölige β-Oxyisovalerian-Säure vor.

o-Methylcyclohexanoncyanhydrin.

5 g o-Methylcyclohexanon wurden mit 4 ccm wasserfreier Blausäure versetzt, wobei eine geringe Abkühlung zu beobachten war. Dann wurde ein Tropfen konzentrierte Kalilauge zugefügt. Nach dem Anwärmen des Gemisches auf etwa 20° setzte eine heftige Reaktion ein, erkennbar an der Erwärmung der Flüssigkeit auf etwa 40°. Nach Beendigung der Reaktion wurde zur Entfernung der überschüssigen Blausäure Luft durchgesogen.

o-Methylcyclohexan-1-cyan-1-cyanessigester.

Das rohe Cyanhydrin wurde in 7 ccm absolutem Alkohol gelöst. Ferner wurden 5,7 g Cyanessigester zu einer Natriumäthylatlösung aus 1,1 g Natrium in 19,5 ccm absolutem Alkohol hinzugefügt. Die entstandene Suspension des Natriumcyanessigesters wurde unter guter Kühlung und heftigem Schütteln in die alkoholische Lösung des Cyanhydrins allmählich eingetragen. Etwa 1 Stunde nach dem Eintragen der letzten Portion war das Ganze zu einem dicken Brei erstarrt. Er wurde 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann mit Wasser versetzt, wobei er vollständig in Lösung ging. Beim vorsichtigen Ansäuern mit verdünnter Salzsäure fiel ein Öl aus, das ausgeäthert wurde.

o-Methylcyclohexan-1-essig-1-carbonsäure.

Nach dem Verdampfen des Äthers wurde das Öl, das zum weitaus größten Teil aus o-Methylcyclohexanoncyanhydrin bestand, 7 Stunden mit 25%iger Salzsäure gekocht, wobei der größte Teil des Methylcyclohexanons zurückgebildet wurde. Beim Eindampfen der salzsauren Lösung kristallisierte eine geringe Menge Säure aus, welche nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 166° unter lebhafter Gasentwicklung schmolz; schon vorher trat bei etwa 135° Sintern ein.

I 3,096 mg Substanz 6,805 mg CO_2 2,308 mg H_2O
II 3,503 mg Substanz 7,661 mg CO_2 2,605 mg H_2O

$C_{10}H_{16}O_4$ ber. 59,96% C 8,06% H_2
I gef. 59,97% C 8,34% H_2
II gef. 59,68% C 8,32% H_2

Um festzustellen, ob diese Säure beim Schmelzen nur Wasser oder auch Kohlendioxyd abspaltet, wurde der Verlust quantitativ bestimmt:

I 36,75 mg Substanz Gewichtsabnahme 3,65 mg
II 25,493 mg Substanz Gewichtsabnahme 2,35 mg

I ber. für H_2O 3,31 mg für $H_2O + CO_2$ 11,4 mg
II ber. für H_2O 2,29 mg für $H_2O + CO_2$ 7,90 mg

Die beiden Bestimmungen zeigen also eindeutig, daß nur Wasser abgespalten worden ist.

trans-α-Dekaloncyanhydrin.

18 g trans-α-Dekalon wurden mit 13 ccm wasserfreier Blausäure versetzt; hierbei trat starke Abkühlung ein. Nach Zugabe von 2 Tropfen konzentrierter Kalilauge und Erwärmen auf etwa 20° setzte eine heftige Reaktion ein unter Steigerung der Temperatur auf 35 – 40°.

Zur Entfernung der überschüssigen Blausäure wurde Luft durchgesogen. Nach 1 – 1¼ Stunden fing das Cyanhydrin an zu kristallisieren. Es wurde aus Petroläther (Sdp. ca 50°) umkristallisiert und schmolz bei 82°.

3,430 mg Substanz 9,250 mg CO_2 3,003 mg H_2O
$C_{11}H_{17}ON$ ber. 73,68% C 9,57% H_2
gef. 73,57% C 9,80% H_2
3,621 mg Substanz 0,246 ccm N_2 19½° 766 mm
ber. 7,82% N_2
gef. 7,98% N_2

Umsetzung von trans-α-Dekaloncyanhydrin mit Natriumcyanessigester.

10 g Cyanhydrin wurden in 10 ccm absolutem Alkohol gelöst. Ferner wurden 6,3 g Cyanessigester in eine Natriumäthylatlösung aus 1,2 g Natrium und 24 ccm absolutem Alkohol eingegossen. Die gebildete Suspension wurde allmählich unter guter Kühlung und heftigem Schütteln in die alkoholische Lösung von Cyanhydrin eingetragen. Nach 6 tägigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde der feste Brei mit Wasser versetzt, wobei bereits ein Öl ausfiel, und vorsichtig angesäuert. Das Öl kristallisierte nach mehreren Stunden fast vollständig und erwies sich als unverändertes Cyanhydrin. Die geringen nicht fest gewordenen Anteile

wurden mit Salzsäure 4 Stunden im Bombenrohr auf 150° erhitzt und lieferten außer trans-α-Dekalon Spuren einer Säure, die nicht charakterisiert werden konnte.

cis-β-Dekaloncyanhydrin.

7 g cis-β-Dekalon wurden mit 5 ccm wasserfreier Blausäure versetzt. Auch hier fand nach Zusatz von 1 Tropfen konzentrierter Kalilauge Erwärmung auf etwa 40° statt. Beim Luftdurchsaugen zur Vertreibung der überschüssigen Blausäure fing das Cyanhydrin an zu kristallisieren. Es zeigte nach Umkristallisieren aus Äther einen Schmelzpunkt von 81°.

3,598 mg Substanz 0,249 ccm N_2 20° 749 mm
$C_{11}H_{17}ON$ ber. 7,82% N
gef. 7,94% N

cis-Dekalin-2-cyan-2-cyanessigester.

5 g cis-β-Dekaloncyanhydrin wurden in 10 ccm Alkohol gelöst und in der beim trans-α-Dekaloncyanhydrin beschriebenen Weise mit 3,1 g Cyanessigester und 0,6 g Natrium in 12 ccm Alkohol umgesetzt. Beim Versetzen mit Wasser und Ansäuern fiel der Ester ölig aus.

cis Dekalin-2-essig-2-carbonsäure.

Der rohe Ester wurde 8 Stunden mit 25%iger Salzsäure gekocht. Es wurde die Rückbildung von geringen Mengen cis-β-Dekalon beobachtet, von nicht umgesetztem Cyanhydrin herrührend. Zur Entfernung des Ketons wurde alkalisch gemacht und ausgeäthert. Beim Ansäuern fiel die Säure ölig aus, erstarrte aber langsam. Sie wurde aus Äther umkristallisiert und schmolz bei 168–170° unter lebhafter Gasentwicklung.

3,013 mg Substanz 7,195 mg CO_2 2,337 mg H_2O
$C_{13}H_{20}O_4$ ber. 64,95% C 8,40% H_2
gef. 65,15% C 8,68% H_2

Titration der Säure:

5,337 mg Substanz 0,449 ccm n/10 Lauge NF 1,022

Äquivalentgewicht ber. 120

gef. 116

Anhydrid der cis-Dekalin-2-essig-2-carbonsäure.

1 g Säure wurde in einer kleinen Retorte mit Essigsäureanhydrid $^1/_2$ Stunde auf 150°, dann zur völligen Vertreibung des Essigsäureanhydrids im Vakuum auf 100° erhitzt. Allmählich wurde die Temperatur gesteigert. Bei 40 mm und etwa 250° Luftbadtemperatur ging ein Öl über, das nach 2 Tagen erstarrt war. Aus Äther umkristallisiert hatten die Kristalle einen Schmelzpunkt von 97°.

3,197 mg Substanz 8,189 mg CO_2 2,360 mg H_2O

$C_{13}H_{18}O_3$ ber. 70,23% C 8,17% H_2

gef. 69,95% C 8,26% H_2

Mit Natronlauge erwärmt gingen die Kristalle in Lösung und lieferten beim Ansäuern eine Säure, deren Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt die Identität mit der Ausgangssäure erwies. Es war also bei der Destillation ein Anhydrid entstanden.

Zusammenfassung.

Im folgenden seien kurz die Umsetzungen und die dabei entstandenen Verbindungen zusammengefaßt: Vom o-Methylcyclohexanon kommt man durch Kondensation des Cyanhydrins mit Natriumcyanessigester zu der o-Methylcyclohexan-1-essig-1-carbonsäure, die beim Erhitzen Wasser abspaltet und in das Anhydrid übergeht.

Das cis-β-Dekalon gibt bei der Kondensation mit Cyanessigester nach Guareschi die cis-Dekalin-2,2-diessigsäure, welche bei der Destillation mit Essigsäureanhydrid in ein Anhydrid übergeht. Ebenfalls liefert die cis-Dekalin-2-essig-2-carbonsäure, welche man über das cis-β-Dekaloncyanhydrin mit Natriumcyanessigester bekommt, ein Anhydrid.

Auch aus der trans-Dekalin-1,1-diessigsäure erhält man ein Anhydrid. Durch Kondensation von trans-α-Dekaloncyanhydrin mit Natriumcyanessigester lassen sich keine faßbaren Mengen von trans-Dekalin-1-essig-1-carbonsäure darstellen.

Bei der Umsetzung von trans-α-Dekalon mit Bromessigester nach Reformatzky-Wallach entstehen die beiden möglichen isomeren Oxyester mit den dazu gehörigen Oxysäuren, ferner 2 ungesättigte Säuren, von denen die eine kristallisierte, die andere aber ölig blieb. In der letzteren liegt die Doppelbindung jedenfalls nicht semicyclisch.

Erwähnt seien noch einige Schmelzpunktsregelmäßigkeiten:

	trans-α-Dekalon	ciß-β-Dekalon
Diessigsäure	169°	167°
Anhydrid der Diessigsäure	94°	91°
Cyanhydrin	82°	81°
	o-Methylcyclohexanon	
Essigcarbonsäure	166°	168 – 70°
Anhydrid	–	97

Lebenslauf.

Als Sohn des Lehrers Friedrich Wiebke wurde ich am 11. August 1900 in Bielefeld geboren. Nachdem ich die ersten 4 Schuljahre an der Volksschule verbracht hatte, besuchte ich von Ostern 1910 - 1918 das Gymnasium. Im Juni 1918 wurde ich, als ich zum Heeresdienst einberufen wurde, mit dem Reifezeugnis entlassen. Ich gehörte dem Inf.-Regt. Nr. 15 an. Von November 1918 nach meiner Entlassung aus dem Heere bis zum Herbst 1920 war ich in Marburg bei der medizinischen Fakultät immatrikuliert. Im Winter-Semester 1920/21 setzte ich meine Studien in Heidelberg fort. Seit dem S. S. 1921 widmete ich mich an der Georg-August-Universität zu Göttingen dem Studium der Chemie. Vorliegende Arbeit wurde im Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen in der Zeit von März 1923 bis Februar 1925 angefertigt auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Dr. W. Hückel, dem ich auch an dieser Stelle für die vielfache Anregung und Unterstützung bei meiner Arbeit meinen Dank aussprechen möchte.

Ich hörte Vorlesungen und Übungen folgender Herren:
In Marburg: V. Auwers, Gasser, Göppert, Hofmann, Korschelt, Nordhausen, Richarz, Vogt.
In Heidelberg: Kossel, Lenard, Oncken, Petersen.
In Göttingen: Borsche, Ehrenberg, Handovsky, Hückel, Jander, Jensen, Franck, Pohl, Remy, Tamman, Windaus, Zsigmondy.

Lebenslauf.

Als Sohn des Lehrers Fried. Wilh. Wiebke wurde ich am 11. August 1900 in Bielefeld geboren. Nachdem ich die ersten 4 Schuljahre an der Volksschule verbracht hatte, besuchte ich von Ostern 1910 - 1918 das Gymnasium. Im Juni 1918 wurde ich, als ich zum Heeresdienst einberufen wurde, mit dem Reifezeugnis entlassen. Ich gehörte dem Inf.-Regt. Nr. 15 an. Von November 1918 nach meiner Entlassung aus dem Heere bis zum Herbst 1920 war ich in Marburg bei der medizinischen Fakultät immatrikuliert. Im Winter-Semester 1920/21 setzte ich meine Studien in Heidelberg fort. Seit dem S. S. 1921 widmete ich mich an der Georg August-Universität zu Göttingen dem Studium der Chemie. Vorliegende Arbeit wurde im Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen in der Zeit von März 1923 bis Februar 1925 angefertigt auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Dr. W. Hückel, dem ich auch an dieser Stelle für die vielfache Anregung und Unterstützung bei meiner Arbeit meinen Dank aussprechen möchte.

Ich hörte Vorlesungen und Übungen folgender Herren:

In Marburg: V. Auwers, Dassler, Doepert, Hofmann, Korschelt, Nordhausen, Pfeiffer, Vogt.

In Heidelberg: Kossel, Leonard, Ondien, Petersen.

In Göttingen: Borsche, Ehrenberg, Handovsky, Hückel, Jander, Jensen, Franck, Pohl, Remy, Tammann, Windaus, Zsigmondy.